



#3

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kenzi SUZUKI, et al.

GAU: 1754

SERIAL NO: 09/729,103

EXAMINER:

FILED: December 5, 2000

FOR: NEW CATALYSTS FOR OXIDATIVE STEAM REFORMING OF METHANOL AS A NEW AND EFFICIENT METHOD FOR THE SELECTIVE PRODUCTION OF HYDROGEN FOR FUEL CELLS AND THEIR SYNTHESIS METHOD

## REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

JAPAN

APPLICATION NUMBER

2000-170594

MONTH/DAY/YEAR

June 7, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

09/729,103



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-170594

出 願 人

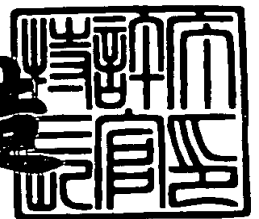
Applicant (s):

工業技術院長

2001年 1月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3111906

【書類名】 特許願

【整理番号】 11212041

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特  
許出願

【提出日】 平成12年 6月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 3/32  
B01J 23/80  
B01J 37/03

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡大口町大字余野字水瀬 2 5 9 番地

【氏名】 鈴木 憲司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市北区光音寺町 1 丁目 6 3 番地 カーサカ  
ラカス 5 0 5 号

【氏名】 ベル スブラマニ

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市北区八代町 2 丁目 1 0 9 番地 八代寮 2  
0 2 号

【氏名】 尾崎 利彦

【特許出願人】

【識別番号】 000001144

【氏名又は名称】 工業技術院長 梶村 皓二

【指定代理人】

【識別番号】 220000334

【氏名又は名称】 工業技術院名古屋工業技術研究所長 榎本 祐嗣

【代理関係の特記事項】 特許出願人 工業技術院長 梶村 皓二の指定代  
理人

【復代理人】

【識別番号】 100102004

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 政彦

【電話番号】 03-5202-7423

【代理関係の特記事項】 特許出願人 工業技術院長 梶村 皓二の復代理人

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタノールの酸化的水蒸気改質反応による水素ガス製造触媒及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Cu、Zn、Al、Zr の各硝酸塩水溶液の混合物と NaOH 水溶液及び NaCO<sub>3</sub> 水溶液を反応させ、共沈法により沈殿物を生成させ、これをエージング、ろ過、洗浄、乾燥して CuZnAlZr 層状複水酸化物からなる触媒前駆体を調製し、次いで、これを空気雰囲気中で熱分解して CuZnAlZr 酸化物を得ることを特徴とする CuZnAlZr 酸化物触媒の製造方法。

【請求項 2】 出発溶液中の Cu、Zn、Al、Zr の分子比が  $(Cu + Zn) / (Al + Zr) = 2 \sim 4$  である、請求項 1 に記載の CuZnAlZr 酸化物触媒の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の方法により製造される、メタノールの酸化的水蒸気改質反応による水素製造用 CuZnAlZr 酸化物触媒。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 に記載の方法で製造した CuZnAlZr 酸化物触媒を用いて、メタノールを空気及び水蒸気共存下での酸化的水蒸気改質反応により水素ガスに変換することを特徴とする水素ガスの製造方法。

【請求項 5】 酸素／メタノール（モル比）＝0.1～0.5、水蒸気／メタノール（モル比）＝0.8～2.0 である、請求項 4 に記載の水素ガスの製造方法。

【請求項 6】 反応温度が 200～250℃である、請求項 4 に記載の水素ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、新規な CuZnAlZr 酸化物触媒、その製造方法、及びこの触媒を用いて、メタノールの部分酸化反応及び水蒸気改質反応を同時に行って水素ガスを製造する方法（この反応を酸化的水蒸気改質反応と呼ぶ）に関するものであり、さらに詳しくは、メタノールの部分酸化反応及び水蒸気改質反応の同時進

行によりCOを全く含まない、あるいは極僅かなCOしか含まない水素ガスの生成を可能とする、新しいCuZnAlZr酸化物触媒、この触媒をハイドロタルサイト様層状複水酸化物から製造する方法、及びこの触媒を用いて、高い転化率及び選択率で水素ガスを製造する方法に関するものである。

本発明は、新規CuZnAlZr酸化物触媒、この触媒をハイドロタルサイト様層状複水酸化物の熱分解により調製する方法、及びこの触媒を用いたメタノールの空気及び水蒸気共存下での酸化的水蒸気改質反応による水素ガスの製造方法を提供する。

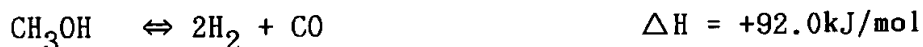
## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

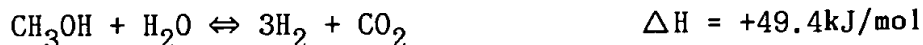
化石燃料の枯渇が危惧される中、今日、化石燃料に変わる新エネルギー源として水素が注目されている。水素は燃料電池の燃料となり、電気エネルギーに変えられる。この場合、発電後の廃棄物は水のみであり、地球温暖化対策の点からもクリーンなエネルギー源である。また、環境に負荷を与える窒素酸化物、イオウ酸化物、炭化水素等も排出されず、環境に優しいエネルギー源である。燃料電池は大型で大出力の固定式及び小型で軽量の移動式の両方式が有るが、自動車等での使用が検討されている燃料電池は後者の移動式である。

ここで問題となるのは、如何にして水素を得るかということである。その解決策の一つは、触媒を用いた以下のいずれかの反応により、メタノールから水素を得る方法である。

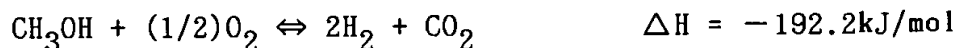
## (1) メタノールの分解反応



## (2) メタノールの水蒸気改質反応



## (3) メタノールの部分酸化反応



$\Delta H$  : 反応熱

## 【 0 0 0 3 】

上記反応で、得られた水素を燃料電池に導入して電気に変換する際、ガス中に

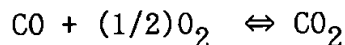
COが痕跡（20 ppm）程度でも含まれると、それが燃料電池のPt電極にダメージを与え、出力が急激に低下するという問題がある。したがって、水素ガス中にはCOが含まれないことが望まれる。ところが、上記（1）の反応では水素と共に大量のCOが生成し、上記（2）の反応でも（1）の反応ほどではないが、100 ppm以上のCOが生成する。また、上記（3）の反応でも数10 ppmのCOが生成し、そのままでは燃料電池の燃料としては使用出来ない。

水素ガス中のCOを除去するために、水蒸気を導入する、水性ガスシフト（water-gas shift）反応（WGSR）、又は酸化反応が行われるが、それに伴い、装置の大型化及びコスト高になるという新たな問題が生じる。この水性ガスシフト反応及び酸化反応の反応式を以下に示す。

（4）COの水性ガスシフト反応



（5）COの酸化反応



【0004】

したがって、新規触媒の開発によりCOを発生させない水素製造法が待たれるところである。

ところで、メタノールの部分酸化反応による水素製造方法として、CuOZnO触媒を使用する方法がある（T. Huang and S. Wang, Appl. Catal., Vol.24, (1986) p.287.）。

この方法は、Cu：Zn（wt%）比＝82：18～7：93にてテスト実施した結果、Cu：Zn＝40：60の触媒が、反応温度220～290℃で最も高活性を示した。

しかし、触媒の活性劣化が1時間以内に急速に生じた。また、酸素／メタノール比の増加と共にCO濃度が増加した。

【0005】

また、CuZn酸化物、CuZnAl酸化物触媒による方法（L. Alejo, R. Iago, M. A. Pena and J. L. G. Fierro, Appl. Catal., Vol.162 (1997) p.281.）がある。

このCuZn-酸化物触媒は、Cu : Zn = 20 : 80 ~ 40 : 60であり、CuZnAl酸化物-触媒は、Cu : Zn : Al = 40 : 55 : 15である。

ここでは、触媒前駆体： $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 、 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}_3\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ の混合物が加熱後ZnO、CuO混合物となる。

反応温度は200~230℃であり、酸素/メタノール比は0.06である。

さらに、Pd担持ZnO触媒による方法(M. L. Cubeiro and J. L. G. Fierro, J. Catal., Vol.179 (1998) p.150.)がある。

このPd担持ZnO触媒のPd濃度は1~5wt%であり、反応温度は230~270℃である。

しかし、この方法は、非常に高濃度(20~40mol%)のCOを副生する。

#### 【0006】

このように、従来、メタノールの部分酸化反応による水素製造方法が種々報告されているが、COを発生させない水素製造法としてはさらに改良すべき問題があり、その開発が強く求められる。

一方、メタノールの水蒸気改質反応による水素の製造方法は数多くの報告があるが、副生するCOを除去するために、水性ガスシフト反応あるいは酸化反応を併用する必要があり、装置の大型化及びコスト高が避けられない。

このように、従来、メタノールの部分酸化反応あるいは水蒸気改質反応による水素ガスの製造方法が数多く報告されているが、COを副生させない水素ガスの製造方法としてはさらに改良すべき課題があり、その解決が強く求められている。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、メタノールの部分酸化反応及び水蒸気改質反応を同時に行うこと(酸化的水蒸気改質反応)により、高転化率及び高選択率での水素ガス製造法を開発することを目標として鋭意研究を進めたところ、(1)ハイドロタルサイト様層状複水酸化物を共沈法で

作製し、それを約 4 5 0℃で加熱することにより Cu Zn Al Zr 酸化物触媒を調製する方法を見出し、また、(2) この Cu Zn Al Zr 酸化物触媒を用いて、メタノールの酸化的水蒸気改質反応を行ったところ、CO を全く含まない、あるいは極僅かな CO しか含まない水素ガスの生成に成功し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、メタノールの酸化的水蒸気改質反応による水素ガスの製造方法に用いる新規 Cu Zn Al Zr 酸化物触媒を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、ハイドロタルサイト様層状複水酸化物からなる触媒前駆体から、上記 Cu Zn Al Zr 酸化物触媒を作製する方法を提供することを目的とするものである。

さらに、本発明は、この触媒を用いて、CO を発生させない水素ガスを製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) Cu、Zn、Al、Zr の各硝酸塩水溶液の混合物と NaOH 水溶液及び NaCO<sub>3</sub> 水溶液を反応させ、共沈法により沈殿物を生成させ、これをエージング、ろ過、洗浄、乾燥して Cu Zn Al Zr 層状複水酸化物からなる触媒前駆体を調製し、次いで、これを空気雰囲気中で熱分解して Cu Zn Al Zr 酸化物を得ることを特徴とする Cu Zn Al Zr 酸化物触媒の製造方法。

(2) 出発溶液中の Cu、Zn、Al、Zr の分子比が  $(Cu + Zn) / (Al + Zr) = 2 \sim 4$  である、前記 (1) に記載の Cu Zn Al Zr 酸化物触媒の製造方法。

(3) 前記 (1) 又は (2) に記載の方法により製造される、メタノールの酸化的水蒸気改質反応による水素製造用 Cu Zn Al Zr 酸化物触媒。

(4) 前記 (1) 又は (2) に記載の方法で製造した Cu Zn Al Zr 酸化物触媒を用いて、メタノールを空気及び水蒸気共存下での酸化的水蒸気改質反応により水素ガスに変換することを特徴とする水素ガスの製造方法。

(5) 酸素／メタノール（モル比）＝0.1～0.5、水蒸気／メタノール（モル比）＝0.8～2.0である、前記（4）に記載の水素ガスの製造方法。

(6) 反応温度が200～250℃である、前記（4）に記載の水素ガスの製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明の新規触媒は、CuZnAlZr酸化物からなる。このCuZnAlZr酸化物触媒は、次のようにして製造される。

出発材料として、Cu、Zn、Al、Zrの各硝酸塩を用意し、これらの水溶液の混合物とNaOH水溶液及びNaCO<sub>3</sub>水溶液を反応させて、共沈法により沈殿物を生成させる。この場合、上記混合物を攪拌しながら、これにNaOH水溶液、NaCO<sub>3</sub>水溶液、あるいはNaOH水溶液とNaCO<sub>3</sub>水溶液の混合液を室温でpHが約9で一定になるようにして少しずつ添加し、沈殿物を生成させる。NaOH水溶液、NaCO<sub>3</sub>水溶液は、個別的にあるいは同時的に添加すればよく、それらの添加方法は、特に制限されない。

【0010】

出発液中のCu、Zn、Al、Zrの分子比は、 $(Cu + Zn) / (Al + Zr) = 2 \sim 4$ であることが好ましい。なお、 $(Al + Zr)$ のうち、AlあるいはZrのいずれかの分子が無くても構わない。すなわち、この場合の分子比は、 $(Cu + Zn) / Zr = 2 \sim 4$ あるいは $(Cu + Zn) / Al = 2 \sim 4$ であることが好ましい。

次に、上記沈殿物を、例えば、約65℃前後でエージングし、ろ過後、これを脱イオン水などでろ液のpHが中性になるまで洗浄し、乾燥してハイドロタルサイト様層状複水酸化物のCuZnAlZr層状複水酸化物からなる触媒前駆体を調製する。それらの手段及び条件は、特に制限されない。

【0011】

次に、このハイドロタルサイト様層状複水酸化物からなる触媒前駆体を空気雰囲気、例えば、約450℃で熱分解してCuZnAlZr酸化物を調製する。

熱分解の方法及び条件は、好適には、例えば、上記触媒前駆体を電気炉に入れ、室温から約  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  程度で約  $450^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、約 5 時間保持する方法が例示されるが、これらは、上記触媒前駆体が熱分解する加熱温度、加熱時間を採用すればよく、特に制限されない。

## 【0012】

次に、本発明の方法では、上記方法で製造した Cu Zn Al Zr 酸化物触媒を用いて、メタノールを空気及び水蒸気共存下で酸化的水蒸気改質反応により水素ガスに変換することにより、水素ガスを製造するが、この場合、CO を副生させることなく、あるいは極僅かな CO を副生させるだけで水素ガスを生成させる。

この場合、酸素／メタノール（モル比）は、好適には 0.1～0.5 であり、水蒸気／メタノール（モル比）は、好適には 0.8～2.0 であり、この範囲において高転化率及び高選択率で水素ガスが生成する。また、反応温度は、 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、さらに好適には  $220\sim 240^{\circ}\text{C}$  である。

本発明は、メタノールの酸化的水蒸気改質反応により、CO を副生させることなく、水素ガスを製造する方法を提供することを可能にするものとして有用である。

## 【0013】

## 【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

## 実施例 1

本実施例では、触媒前駆体／触媒を調製した。

## 1) 方法

Cu、Zn、Al、Zr の各硝酸塩水溶液の混合物 (Cu、Zn、Al、Zr の分子比が  $(\text{Cu} + \text{Zn}) / (\text{Al} + \text{Zr}) = 2\sim 4$ 、 $(\text{Cu} + \text{Zn}) / \text{Zr} = 2\sim 4$ 、 $(\text{Cu} + \text{Zn}) / \text{Al} = 2\sim 4$  のいずれかになるように混合) を攪拌しながら NaOH 水溶液 (濃度; 約 2M)、 $\text{NaCO}_3$  水溶液 (濃度; 約 0.3M)、あるいは NaOH 水溶液 (濃度; 約 2M) と  $\text{NaCO}_3$  水溶液 (濃度; 約 0.3M) の混合液を室温で pH が約 9 で一定になるようにして少しずつ添加し、

沈殿物を得た。

【 0 0 1 4 】

次に、沈殿物を 6 5 ° C、3 0 分間、攪拌しながらエージングし、ろ過後、沈殿物を脱イオン水でろ液の p H が 7 になるまで数回（3 ～ 5 回）洗浄した後、7 0 ° C で乾燥して、C u Z n A l Z r 層状複水酸化物（触媒前駆体）を調製した。

次に、この C u Z n A l Z r 層状複水酸化物（触媒前駆体）を空気雰囲気中の電気炉で、4 5 0 ° C、5 時間加熱して C u Z n A l Z r 酸化物（本発明の触媒）を調製した。

2) 結果

本実施例で合成した C u Z n A l Z r 酸化物触媒（4 5 0 ° C 加熱後）の物理、化学的特性を表 1 に示す。

表 1 中において、触媒の名称は C Z A Z - A ～ F で表し、前駆体の金属 C u、Z n、A l、Z r の分子比は蛍光 X 線分析（X-ray fluorescence spectroscopy）測定の結果、 $S_{BET}$  は窒素吸着法から求めた比表面積、 $H_2$  消費量は T P R （temperature programmed reduction）-  $N_2$  O 測定から求めた結果、 $S_{Cu}$ 、 $D_{Cu}$ 、 $t_{Cu}$  はそれぞれ C u の比表面積、分散度、粒子径を表している。

【 0 0 1 5 】

【表 1】

Table 1 Physicochemical properties of CuZnAl(Zr)-oxide catalysts

Catalyst	Metal composition of the precursors (atomic ratio) <sup>a</sup>				$S_{\text{BET}}/$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{H}_2$ consumption <sup>b</sup> / $\text{mmol g}^{-1}$	$S_{\text{Cu}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{Cu}}$ (%)	$t_{\text{Cu}}/\text{\AA}$
	Cu	Zn	Al	Zr					
CZAZ-A	0.73	0.88	1.00	0.00	56	3.3	203	38.6	26
CZAZ-B	1.02	1.30	1.00	0.00	71	3.6	181	34.3	29
CZAZ-C	1.42	1.71	1.00	0.00	84	6.0	176	33.4	30
CZAZ-D	1.37	1.80	1.00	0.00	108	4.2	227	43.1	23
CZAZ-E	1.40	1.65	0.45	0.55	82	4.7	232	44.0	23
CZAZ-F	1.38	1.72	0.00	1.00	75	4.3	279	52.9	19

<sup>a</sup> Determined by X-ray fluorescence spectroscopy. <sup>b</sup> Hydrogen consumption estimated by the temperature programmed reduction (TPR) experiments.

【 0 0 1 6 】

実施例 2

(メタノールの酸化的水蒸気改質反応による水素ガス製造)

1) 装置

本実施例の触媒実験に使用した酸化的水蒸気改質反応触媒実験装置を図 1 に示す。この装置は次の構成からなる。

構成：小型電気炉 7、石英ガラス製反応管（直径；4 mm）8、マイクロフィーダー（メタノールと水の混合液供給装置）5、ガスクロマトグラフィー（ガス分析器）10、記録計（ガスクロマトグラフィーの出力を記録）11、アルゴンガスボンベ 1、空気（酸素濃度；20.2%、窒素濃度；79.8%）ボンベ 2、温度コントローラー 9、リボンヒーター 6、流量調整器 3、4

【 0 0 1 7 】

2) 実験条件及び方法

実験条件を次に示す。

(a) 実験方法

実験は、常圧固定床流通式により以下の条件で行った。

触媒使用量：90 mg

触媒粒径：0.30～0.355 mm  $\phi$

反応温度：180～290℃

(b) 還元法

測定に先立ち Cu Zn Al Zr 酸化物触媒の還元を行った。

すなわち、石英ガラス製反応管に詰められた Cu Zn Al Zr 酸化物触媒 90 mg に水素を  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  で流しながら、触媒温度を室温から 300℃ まで  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  で昇温した。300℃、2 時間保持した後、測定温度まで降温し、測定に入った。

【 0 0 1 8 】

(c) 測定方法

水／メタノール（モル比）= 1.3 をマイクロフィーダーを用いて 1.6 又は  $2.5 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  の割合で触媒層に導入した。空気（酸素濃度；20.2%、窒

素濃度；79.8%）を $10 \sim 20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、キャリアーガスとしてアルゴンガスを $43 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で導入した。反応生成物及び未反応物はオンラインで繋がった2台のガスクロマトグラフィー（TCD検出器付）で分析した。1台目のガスクロマトグラフィーはポラパックQの充填された2m長さの分離カラムが付いており、水、メタノールの分析を行った。2台目のガスクロマトグラフィーは活性炭の充填された長さ2mの分離カラムが付いており、水素、空気、CO、CO<sub>2</sub>、メタンの分析を行った。なお、測定データは反応開始後25時間後のものを使用した。

【0019】

### 3) 触媒

表1に示したCZAZ-A～Fの6種類のCuZnAlZr酸化物触媒を使用し、還元操作を実施した後、測定を行った。

### 4) 測定結果

反応温度が230℃の場合の測定結果を表2に示す。表2において、各触媒についてのメタノール転化率はmol%及びmmol/kg（触媒）<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、水素生成量はmmol/kg（触媒）<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、TOFは $\times 10^3 \text{ s}^{-1}$ で示されており、さらにCO及びCO<sub>2</sub>選択率（mol%）が示してある。

【0020】

【表 2】

Table 2 Performance of various CuZnAl(Zr)-oxide catalysts in the oxidative steam reforming of methanol after 25 h of on-stream operation at 230 °C

Catalyst	MeOH conversion		H <sub>2</sub> production rate/		TOF/10 <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> production rate/CH <sub>3</sub> OH conversion rate		Carbon selectivity (mol%)	
	mol%	Rate/mmol kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>				CO	CO <sub>2</sub>
CZAZ-A	37.6	177	378	77	2.1	0.0	100		
CZAZ-B	65.4	297	730	166	2.5	0.0	100		
CZAZ-C	68.1	348	900	211	2.6	0.0	100		
CZAZ-C <sup>a</sup>	100.0	215	542	127	2.5	0.0	100		
CZAZ-D	79.6	468	1210	215	2.6	1.2	98.8		
CZAZ-E	85.4	630	1626	254	2.6	1.1	98.9		
CZAZ-F	90.0	661	1714	295	2.6	0.8	99.2		

<sup>a</sup> CH<sub>3</sub>OH: 8.8 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O: 11.4 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

【0021】

実施例 3

(メタノールの部分酸化反応、水蒸気改質反応、酸化的水蒸気改質反応の比較)

C Z A Z - C 触媒を用い、反応温度が 2 0 0 ~ 2 9 0 ° C における結果について図 2 に示す。図中、(A) はメタノール転化率、(B) は水素生成量、(C) は C O 及び C O <sub>2</sub> 選択率の結果を示す。

酸化的水蒸気改質反応におけるメタノール転化率は、反応温度が 2 0 0 ° C から上昇すると共に増加し、2 3 0 ° C で既に 1 0 0 m o l % であった。一方、部分酸化反応及び水蒸気改質反応におけるメタノール転化率は、酸化的水蒸気改質反応におけるそれに比べて低く、2 9 0 ° C でようやく 1 0 0 m o l % であった(図 2 (A))。水素生成量については、メタノールの酸化的水蒸気改質反応が部分酸化反応、水蒸気改質反応に比べて多く、反応温度 2 3 0 ° C で約 1. 7 倍もの水素が生成されることが判った(図 2 (B))。また、酸化的水蒸気改質反応において、2 0 0 ~ 2 3 0 ° C の反応温度における C O 選択率はゼロ、C O <sub>2</sub> 選択率は 1 0 0 m o l % であった(図 2 (C))。

【 0 0 2 2 】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明は、メタノールの酸化的水蒸気改質反応による水素製造の触媒、その製造法、及びこの触媒を用いて、メタノールの酸化的水蒸気改質反応により水素ガスを製造する方法に係るものであり、本発明により、1) メタノールの酸化的水蒸気改質反応による水素ガス製造用 C u Z n A l Z r 酸化物触媒を提供することができる、2) この触媒を用いて、メタノールの酸化的水蒸気改質反応を行うことにより、C O を副生させないで水素ガスを製造することができる、3) 新エネルギー源としての水素ガスの新しい生産方法を提供することができる、等の効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例で用いた装置の説明図である。

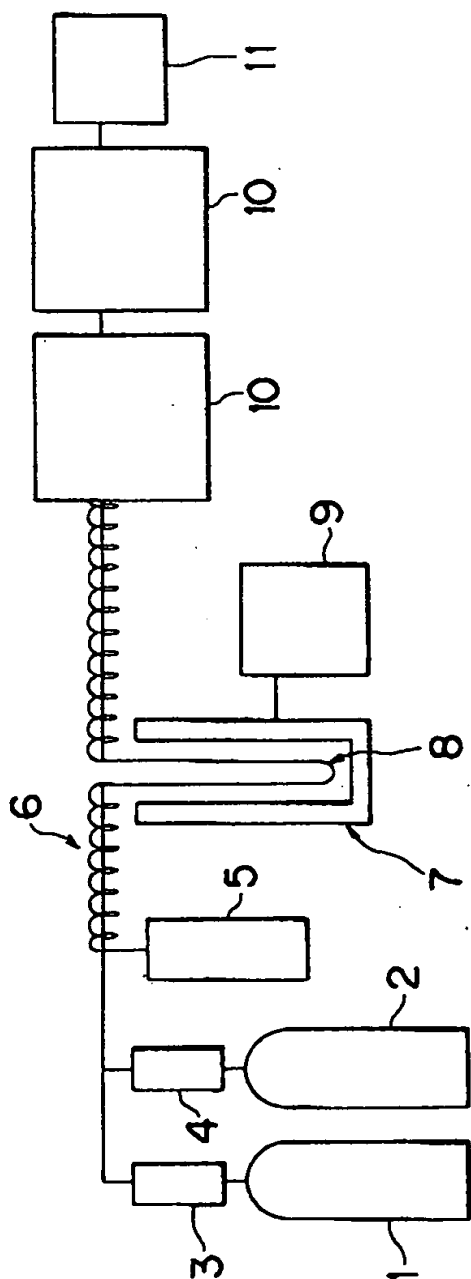
【図 2】

C Z A Z - C 触媒を用い、メタノールの部分酸化反応、水蒸気改質反応、酸化

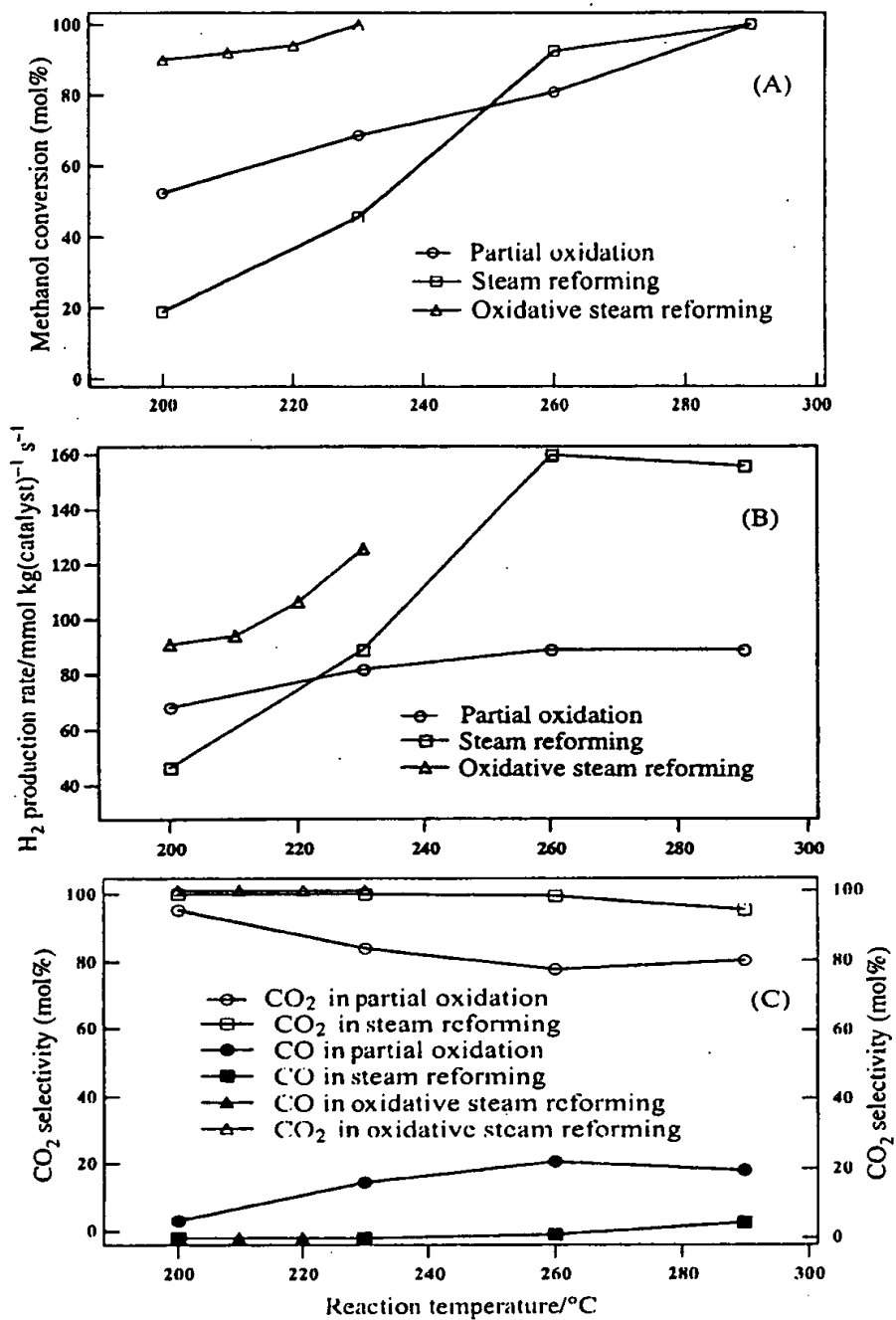
的水蒸気改質反応に及ぼす反応温度の効果を示す説明図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メタノールの酸化的水蒸気改質反応による水素製造触媒、その製造方法、及び該触媒を用いて水素ガスを製造する方法を提供する。

【解決手段】  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zr}$ の各硝酸塩水溶液の混合物と $\text{NaOH}$ 水溶液及び $\text{NaCO}_3$ 水溶液を反応させ、共沈法により沈殿物を生成させ、これをエージング、ろ過、洗浄、乾燥して $\text{CuZnAlZr}$ 層状複水酸化物からなる触媒前駆体を調製し、次いで、これを空気雰囲気中で熱分解して $\text{CuZnAlZr}$ 酸化物を得ることから成る $\text{CuZnAlZr}$ 酸化物触媒の製造方法、前記の方法で製造したメタノールの酸化的水蒸気改質反応による水素製造用 $\text{CuZnAlZr}$ 酸化物触媒、及びこの $\text{CuZnAlZr}$ 酸化物触媒を用いて、メタノールを空気及び水蒸気共存下での酸化的水蒸気改質反応により水素ガスに変換することから成る水素ガスの製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-170594
受付番号	50000706467
書類名	特許願
担当官	仲村 百合子 1730
作成日	平成 12 年 7 月 17 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001144
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号
【氏名又は名称】	工業技術院長

【指定代理人】

【識別番号】	220000334
【住所又は居所】	愛知県名古屋市北区平手町 1-1
【氏名又は名称】	工業技術院名古屋工業技術研究所長

【復代理人】

【識別番号】	100102004
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町 1 丁目 13 番 4 号 ムロ マチ齋藤ビル 4 階
【氏名又は名称】	須藤 政彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001144]

1. 変更年月日	1990年 9月20日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
氏 名	工業技術院長